

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-278579

(43)Date of publication of application : 09.12.1986

---

(51)Int.Cl.

G09J 3/16  
B29C 65/48  
G08J 5/12  
// B29K 21:00

---

(21)Application number : 60-120584

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 05.06.1985

(72)Inventor : EGUCHI CHIKATO  
HAGIWARA SHOJI

---

### (54) VULCANIZING ADHESIVE COMPOSITION AND METHOD OF BONDING USING THE SAME

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having an excellent adhesion, which comprises a novolak phenolic resin, a hexamethylenetetramine-based hardening agent, a reinforcing agent comprising a finely divided silica and an org. silane-based surface treating agent.

CONSTITUTION: 100pts.wt. novolak phenolic resin having a m.p. of about 100° C and an MW of hundreds to thousands is blended with 5W20pts.wt. hexamethylenetetramine-based hardening agent, 5W50pts.wt. reinforcing agent comprising a finely divided silica having a particle size of 1W100µm and 0.5W5 pts.wt. org. silane-based surface treating agent (e.g.: aminosilane). The blend is dissolved or dispersed in an org. solvent (e.g.: is applied on a metal, dried at a temp. of 50W60° C, and heated to 120W220° C for 5W30min for baking. The metal is bonded to an NBR unvulcanized compd. and heated at 160W200° C for pressure vulcanization, thereby joining the metal to the NBR through the medium of the title adhesive compsn.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-278579

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月9日

C 09 J 3/16

B 29 C 65/48

C 08 J 5/12

// B 29 K 21:00

CEQ

7102-4J

7365-4F

8115-4F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 加硫接着剤組成物およびそれを用いる接着方法

⑰ 特 願 昭60-120584

⑱ 出 願 昭60(1985)6月5日

⑲ 発 明 者 江 口 力 人 藤沢市遠藤921 羽根沢団地22-406

⑲ 発 明 者 萩 原 祥 司 藤沢市辻堂新町4-3-2

⑳ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

## 明 細 書

## 1 発明の名称

加硫接着剤組成物およびそれを用いる接着方法

## 2 特許請求の範囲

1. ノボラック型フェノール樹脂、ヘキサメチレンテトラミン硬化剤、微粒子状粉末シリカ補強剤および有機シラン表面処理剤を含有してなる加硫接着剤組成物。

2. 有機溶剤分散液の形で調製された特許請求の範囲第1項記載の加硫接着剤組成物。

3. ノボラック型フェノール樹脂、ヘキサメチレンテトラミン硬化剤、微粒子状粉末シリカ補強剤および有機シラン表面処理剤を含有する加硫接着剤組成物を金属上に塗布し、焼付け処理を行なった後、NBRの未加硫配合物と接合させ、NBRの加硫温度で加圧加硫することを特徴とする金属とNBRとの接着方法。

4. 加硫接着剤組成物が有機溶剤分散液の形で用いられる特許請求の範囲第3項記載の接着方法。

## 3 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、加硫接着剤組成物およびそれを用いる接着方法に関する。更に詳しくは、金属とNBRとの間の接着などに有効に用いられる加硫接着剤組成物およびそれを用いる接着方法に関する。

## 〔従来の技術〕および〔発明が解決しようとする問題点〕

従来から、金属とNBRとの加硫接着剤としてフェノール樹脂系の接着剤が用いられているが、フェノール樹脂系の加硫接着剤を用いた場合には、適度のベーキング処理をしなければ、加硫成形時の熱と圧力で接着剤層が軟化、流動し、接着目的を十分に達成し得ないという欠点がみられた。

このような接着剤層の軟化、流動を防止することができれば、フェノール樹脂系の接着剤が本来有するすぐれた接着性が十分に発揮されることになるが、かかる接着剤層の軟化、流動を防止するために、粒径が約1~100μmの粒状無機物質、例えばカーボンブラック、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉛、けいそう土などを加硫接着剤組成

物中に添加することが、有効な解決手段であることとを本出願人は先に見出している(特願昭59-189, 083号)。

この種の加硫接着剤は、例えば軟鋼板製金属缶にNBRを焼付けたオイルシール、バルブ、ガスケット、パッキンなどの製造に用いられているが、この種の製品を温水環境下で使用した場合、例えばオイルシール、金具入りパッキンおよびガスケット、バルブなどであって、ラジエーター内のシールやエンジン廻りの足まわりシール部など、温度が上がりかつ雨水がかかる箇所などに使用した場合には、接着剥れという現象がみられ、こうした現象の防止には、単に上記の如く粒状無機物質を添加したのみだけでは必ずしも十分ではないことが新たに見出された。

本発明者らは、このような新たな課題の解決方法を求めて種々検討の結果、粒状無機物質として微粒子状粉末シリカ補強剤を用い、それを有機シラン表面処理剤と併用することにより、かかる課題が効果的に解決されることを見出した。

ノボラック分子は、反応基(メチロール基)を有していないので、単に加熱しただけでは分子間の縮合が起らず、永久に熱可塑性を維持するが、硬化させるためのメチレン基供給源としてホルムアルデヒドまたはヘキサメチレンテトラミンを添加して加熱すると、不溶不融性となる。このような硬化剤としてのヘキサメチレンテトラミンは、ノボラック型フェノール樹脂100重量部当たり約5～20重量部の割合で用いられる。

補強剤としての微粒子状粉末シリカは、粒径がやはり約1～100 $\mu$ mの無水けい酸が、ノボラック型フェノール樹脂100重量部当たり約5～50重量部の割合で一般に用いられる。更に、このような微粒子状粉末シリカの表面処理剤としての有機シラン、例えばアミノシラン、ビニルシラン、エポキシシランなどの官能性基含有有機シランが、ノボラック型フェノール樹脂100重量部当たり約0.5～5重量部の割合で用いられる。有機シランは、一般に微粒子状粉末シリカと一緒に混合して用いられるが、これで予めシリカを処理した上で用いるこ

(問題点を解決するための手段)および(作用)

従って、本発明は加硫接着剤組成物に係り、この加硫接着剤組成物は、ノボラック型フェノール樹脂、ヘキサメチレンテトラミン硬化剤、微粒子状粉末シリカ補強剤および有機シラン表面処理剤を含有してなる。

本発明は、かかる加硫接着剤組成物を用いる金属とNBRとの接着方法に係り、金属とNBRとの接着は、この加硫接着剤組成物を金属上に塗布し、焼付け処理を行なった後、NBRの未加硫配合物と接合させ、NBRの加硫温度で加圧加硫することにより行われる。

ノボラック型フェノール樹脂は、フェノールあるいはクレゾール、キシレノールなどのアルキル置換フェノールとこれに対してモル比1未満のホルムアルデヒドとを酸触媒下で反応させることにより、アルコール、ケトンなどの有機溶剤に可溶な松やに状物として得られ、本発明においては融点が100℃前後、分子量が数100～数1000程度のものが一般に用いられる。

ともでき、このような態様も本発明に含まれる。

以上の各成分を必須成分とする本発明の加硫接着剤組成物は、一般に有機溶剤分散液の形で調製されて用いられる。有機溶剤としては、微粒子状粉末シリカを除くこれらの各成分を溶解し得るのであれば任意のものを使用し得るが、メタノールまたはメチルエチルケトンが好んで用いられる。

接着に際しては、この加硫接着剤組成物の有機溶剤溶液が金属、例えば軟鋼、ステンレススチール、黄銅などの上に塗布され、それを約50～60℃に加熱、乾燥させた後、約120～220℃に約5～30分間加熱して、焼付け処理が行われる。その後、NBRの未加硫配合物と接合させ、NBRの加硫温度である約160～200℃に加熱しながら、金型などを用いて加圧加硫する。NBRの未加硫配合物としては、例えば次のようなものが用いられる。

NBR(日本ゼオン製品ニポール1041)	100重量部
SRFカーボンブラック	40
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1

ジオクチルフタレート	5
イオウ	1
テトラメチルチウラムジスルフィド	2

## 〔 発明の効果 〕

本発明に係る加硫接着剤組成物を用いて接着された金属とNBRとの接着物は、室温乃至約120℃(100℃以上は加圧下)の温水中に浸漬しても、接着剥れが全くみられないという顕著な効果を奏する。

## 〔 実施例 〕

次に、実施例について本発明を説明する。

## 実施例 1

ノボラック型フェノール樹脂	100重量部
ヘキサメチレンテトラミン	10
微粒子状粉末シリカ	50
(日本アエロジル製品アエロジル200)	
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	2
メタノール	1458

上記配合組成の加硫接着剤組成物の有機溶剤分

散液をショットブラスト処理後トリクロルエタンで洗浄した軟鋼板(表面粗さ10~15 $\mu$ m)に塗布し、これを50℃で10分間乾燥後、180℃で10分間焼付処理した。

この金属板に、前記配合例のNBR未加硫配合物を、JIS K-6301 8・3項 90° 剥離法に従って接合させ、金型を用いて180℃、4分間の加圧加硫を行った。

## 実施例 2

実施例 1 において、γ-アミノプロピルトリエトキシシランの代りに、同量のビニルトリエトキシシランが用いられた。

## 比較例 1

実施例 1 において、微粒子状粉末シリカおよび有機シランが用いられず、メタノールの使用量が1450重量部に変更された。

## 比較例 2

実施例 1 において、有機シランが用いられず、メタノールの使用量が1460重量部に変更された。

以上の各実施例および比較例において得られた

加硫接着物について、80℃、240時間温水浸漬試験を行ない、前記剥離試験法による剥離強度および剥離後のゴム残り面積がそれぞれ測定された。得られた結果は、次の表に示される。

表

例、測定項目	浸漬前	浸漬後
実施例 1		
剥離力(kg/cm)	9.3	6.5
ゴム残り面積(%)	100	100
実施例 2		
剥離力(kg/cm)	8.5	6.4
ゴム残り面積(%)	100	100
比較例 1		
剥離力(kg/cm)	8.4	1.5
ゴム残り面積(%)	100	5
比較例 2		
剥離力(kg/cm)	8.5	3.2
ゴム残り面積(%)	100	50